

**PATENT KOKAI [LAID-OPEN] PUBLICATION NUMBER: KOKAI HEI
8[1996]-37007**

[CLAIMS]

[CLAIM ITEM 1]

A lithium containing transition metal composite oxide with layer-form structure comprising chemical formula of $Li_xMn_yCo_zNi_{x-(y+z)}O_2$ (in the formula, x shows $0.9 < x \leq 1.2$; and each y and z are $0.0 < y < 0.5$ and $0.0 \leq z < 0.5$ as well as $0.0 < y+z \leq 0.5$ respectively).

[CLAIM ITEM 2]

Manufacturing method of lithium containing transition metal composite oxide with a layer-form structure described in the claim item that heat-treats lithium compound and transition metal compound, wherein uses a compound that includes +trivalent manganese as a manganese compound.

[CLAIM ITEM 3]

The manufacturing method of lithium containing transition metal composite oxide with a layer-form structure in accordance with the claim item 1, wherein uses γ -MnOOH as a manganese compound comprising -trivalent manganese that is described in the claim item 2.

[CLAIM ITEM 4]

A lithium secondary battery that uses lithium containing transition metal composite oxide that is described in the claim item 1 as a positive pole.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-37007

(43)公開日 平成8年(1996)2月6日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 4/58				
C 01 G 53/00	A			
H 01 M 4/02	C			
10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全9頁)

(21)出願番号	特願平7-58817	(71)出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22)出願日	平成7年(1995)3月17日	(72)発明者	芳尾 真幸 佐賀県佐賀市本庄町大字本庄592番地29
(31)優先権主張番号	特願平6-100997	(72)発明者	岡田 昌樹 山口県徳山市城ヶ丘5丁目10-2-102
(32)優先日	平6(1994)5月16日	(72)発明者	毛利 隆 山口県光市虹ヶ浜2丁目9番27号
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】 リチウム含有遷移金属複合酸化物及びその製造方法並びにその用途

(57)【要約】

【目的】 安定した充放電サイクル特性を示すリチウム含有遷移金属複合酸化物を再現良く製造する方法を提供する。特に、サイクル特性の安定した、高容量充放電特性を示す正極活物質材料を製造することが可能となる。さらに、これを正極に用いることで、従来にはない高容量で高エネルギー密度のリチウム二次電池が構成可能になる。

【構成】 $L_{1-x}Mn_yCo_zNi_{1-(y+z)}O_2$ (式中 x は、
0.9 < x ≤ 1.2 で、y および z はそれぞれ、0.0
< y < 0.5 および 0.0 ≤ z < 0.5 で且つ 0.0 < y
+ z ≤ 0.5 である。) の化学式から成る新規な層状構造のリチウム含有遷移金属複合酸化物及びその製造方法並びにその複合酸化物を正極に使用するリチウム二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Li_xMn_yCo_zNi_{1-(y+z)}O_2$ (式中 x は、0.9 < x ≤ 1.2 で、y および z はそれぞれ、0.0 < y < 0.5 及び 0.0 ≤ z < 0.5 で且つ 0.0 < y + z ≤ 0.5 である。) の化学式から成る層状構造のリチウム含有遷移金属複合酸化物。

【請求項2】 リチウム化合物及び遷移金属化合物を熱処理して、請求項1に記載の層状構造のリチウム含有遷移金属複合酸化物を製造する方法において、マンガン化合物として +3 価のマンガンを含む化合物を使用することを特徴とする層状構造のリチウム含有遷移金属複合酸化物の製造方法。

【請求項3】 請求項2に記載の +3 価のマンガンから成るマンガン化合物として、 γ -MnO₂を使用することを特徴とする請求項1の層状構造のリチウム含有遷移金属複合酸化物の製造方法。

【請求項4】 請求項1に記載のリチウム含有遷移金属複合酸化物を正極に用いるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム含有遷移金属複合酸化物の新規な製造方法及びこれを用いるリチウム二次電池に関するものであって、さらに詳しくは、リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物およびコバルト化合物を熱処理して、 $Li_xMn_yCo_zNi_{1-(y+z)}O_2$ (式中 x は、0.9 < x ≤ 1.2 で、y および z はそれぞれ、0.0 < y < 0.5 及び 0.0 ≤ z < 0.5 で且つ 0.0 < y + z ≤ 0.5 である。) の層状構造のリチウムニッケルマンガン複合酸化物の製造方法と、これを正極に使用するリチウム二次電池に関するものである。

【0002】 層状構造のリチウム含有遷移金属酸化物は、結晶構造中にリチウムイオンの移動経路と収容サイトを有することから、リチウムホスト化合物としての機能が期待される材料である。さらに、遷移金属の酸化還元能から、結晶構造中のリチウムを電気化学的に収容・放出可能であり、リチウム二次電池の活物質材料として注目されている。

【0003】 また、リチウム二次電池は、高エネルギー密度の電池として、その実用化が期待されている新型二次電池である。

【0004】

【従来の技術】 岩塩型構造で面指数 (111) 面にリチウムと遷移金属が規則的に配列した層状構造を持つ、 $LiMO_2$ 型酸化物 (Mは遷移金属) は、リチウム二次電池の正極活物質材料として注目を集めている。

【0005】 その中でも、リチウムコバルト酸化物 ($LiCoO_2$) 及びリチウムニッケル酸化物 ($LiNiO_2$) をリチウム二次電池の正極活物質に用いた場合には、4V級の高い放電電圧を示すことから、これら 2つ

の化合物の基礎から実用化までの幅広い立場での研究が盛んに行われている。

【0006】 すでに、正極活物質にリチウムコバルト酸化物を、負極に炭素材料を用いたイオンタイプのリチウム二次電池が実用化されているが、コバルト原料の資源的な制約とコストの面で、リチウムニッケル酸化物の実用化に注目が集まっている。

【0007】 リチウムニッケル酸化物は、4V級でリチウムコバルト酸化物を上回る放電容量が期待できる正極活物質材料ではあるが、製造方法によって放電性能が大きく異なることや、再現良く一定の充放電特性を示す材料を製造するためには、極めて厳密な製造条件を設定する必要があること、さらにはそうして得られた材料であっても充放電サイクル数の増加に伴って充放電特性が著しく劣化するという課題があるため、現在迄、実用化までには至っていない。

【0008】 この原因としては、以下の様に考えられる。

【0009】 一般にニッケル化合物に関しては、 Ni^{2+} の化合物が安定であり、各種ニッケル化合物を熱処理した場合には、岩塩型構造の NiO が生成しやすい。

【0010】 又、ニッケル化合物とリチウム化合物のモル比が完全に量論比にならない場合には、 Li 面に Ni が混入した構造を取り易くなり、層状構造の発達した $LiNiO_2$ を生成することが難しい。

【0011】 NiO の生成及び Li 面への Ni の不規則配列によって、充放電特性が著しく低下することが以前から知られており、従って、再現良く一定の充放電特性を示す材料を製造することは、本来困難である。その解決策として、例えば、 Ni^{3+} から Ni^{2+} への還元反応を防ぐために、雰囲気を酸化雰囲気にして熱処理を行うことが必要となる。

【0012】 また、上記方法により、たとえ層状構造のリチウムニッケル酸化物が合成できた場合でも、充放電反応に関しては、以下のような本質的な課題がある。

【0013】 層状構造のリチウムニッケル酸化物中の Ni^{3+} イオンは、低スピン型の電子配置 ($3d^7 : t_{2g}^6 \cdot e_g^1$) を持つ。充電によって Ni^{3+} イオンの電子が 1 個取り去られ Ni^{4+} が生成するが、このとき 3d 軌道を形成するエネルギー的に異なる 2 つの軌道 (t_{2g}^6 および e_g^1) のうち、上方の e_g^1 軌道から電子が 1 個取り去られるために結晶場が変化し、結晶構造の変化を生じることになる。

【0014】 Ohzuku 等は、充電によるリチウムニッケル酸化物の結晶構造変化を、X線回折によって、六方晶から单斜晶さらに六方晶へと変化することを確認している (J. Electrochem. Soc., vol. 140, pp-1862 (1993))。

【0015】 また、荒井等によれば、充電によって最終的に C 軸の長さが大きくなる 2 つの六方晶へと変化

するために結晶構造の一部の不可逆的な分解反応が生じ、リチウムの再挿入が不可能となるために放電容量が低下すると考察している（第34回電池討論会、講演番号：2A09、発表要旨集p. 49（1993年））。このように、充放電反応に伴う、ニッケル本来の性質に基づく不可逆的な結晶構造の変化によって、可逆的な充放電反応を進めることが困難と考えられている。

【0016】以上のように、リチウムニッケル酸化物は、4V級でリチウムコバルト酸化物を上回る放電容量が期待できる正極活物質材料ではあるが、これまでのところ実用化までには至っていない。

【0017】このため、実用化に向けて、ニッケル本来の物性に起因する製造及び電気化学特性に関する課題の解決のために、他の遷移金属との複合化による基礎物性の変化に関する検討が行われている。

【0018】特開平5-283076号公報では、他の遷移金属との複合化によって、充放電サイクル特性を改善する方法が提案されている。

【0019】これは、ニッケルと他の遷移金属との複合化によって、3d軌道のエネルギー準位をNi³⁺が安定な状態になるように変化せること、及び充放電時の結晶場の変化を抑制するように3d軌道のエネルギー準位を変化させることで、合成の再現性の改善及び充放電サイクル特性の改善を目的にした提案である。

【0020】しかし、我々の検討によれば、この提案にあるような700℃から900℃の高い温度で1段で熱処理を行う製造条件では、遷移金属との複合化と共にニッケル自身の還元反応も起こり易く、結果的に岩塩型構造のNiOが一部生成するために、十分な充放電サイクル特性を得られる化合物を製造することが困難である。

【0021】一方、特開平6-96768号公報では、複合化する遷移金属に二酸化マンガンを用いて、熱処理を酸素中で2段で行うことで再現良く一定の充放電特性を示す材料を製造する方法を提案している。

【0022】この提案は、容易に層状構造に加熱変換することができるリチウム、マンガン及びニッケルから成る中間体を経由させることで、安定な充放電サイクル特性が得られる層状構造のリチウムニッケルマンガン酸化物を再現良く合成する方法の提案を目的としたものである。

【0023】しかし、我々の検討では、この公開特許の内容の通りにリチウム化合物とニッケル化合物と二酸化マンガンとの混合物を熱処理した場合には、岩塩構造ではあるが絶縁体で電気化学的不活性な層状構造のLi₂MnO₃が生成し易くなり、十分な充放電特性を示す正極材料を得ることが困難である。

【0024】以上述べてきたように、製造及び電気化学特性に関する課題の解決を目的とした、他の遷移金属との複合化による基礎物性の変化に関して種々の検討が行われてはいるが、ニッケル本来の物性に起因すると考え

られる原因により、これまでのところ実用化までには至っていない。

【0025】一方、最近のパソコンユースのポータブル機器の普及に伴い、小型、軽量で、エネルギー密度の高い二次電池の開発が強く要望されている。

【0026】この要望に対応可能な二次電池としては、負極にリチウム又はリチウムを吸蔵放出可能な物質を用いるリチウム二次電池が提案されている。

【0027】これまでのところ、正極活物質にリチウムコバルト酸化物を用いたイオンタイプのリチウム二次電池が実用化されているが、前述したように、コバルト原料の資源的な制約とコストの面で、リチウムニッケル酸化物や、さらにはリチウムマンガン酸化物の実用化に注目が集っている。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、リチウム含有遷移金属複合酸化物の改良に関し、詳しくは、新規な層状構造のリチウム含有遷移金属複合酸化物を再現良く製造する新しい方法を提案し、さらに、この化合物を正極に用いることで、これまでにない高出力、高エネルギー密度の4V級リチウム二次電池を提供することにある。

【0029】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、リチウム化合物と遷移金属化合物とを熱処理して、新規なLi_xMn_yCo_zNi_{1-(y+z)}O₂（式中xは、0.9 < x ≤ 1.2で、yおよびzはそれぞれ、0.0 < y < 0.5及び0.0 ≤ z < 0.5で且つ0.0 < y + z ≤ 0.5である。）の層状構造のリチウム含有遷移金属複合酸化物を再現良く製造することが可能となり、さらに、これを正極に用いると、安定な充放電サイクル特性を示し、従来にはない高容量で高エネルギー密度のリチウム二次電池が構成可能であることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0030】

【作用】以下、本発明を具体的に説明する。

【0031】本発明の、Li_xMn_yCo_zNi_{1-(y+z)}O₂（式中xは、0.9 < x ≤ 1.2で、yおよびzはそれぞれ、0.0 < y < 0.5及び0.0 ≤ z < 0.5で且つ0.0 < y + z ≤ 0.5である。）の層状構造のリチウム含有遷移金属複合酸化物は、層状構造Li₁NiO₂と同じ空間群R-3m構造を有する。さらに詳しくは、岩塩型構造の面指数（111）面に沿ってリチウム面と所定のモル比でニッケルとマンガンが入った面が規則的に配列した層状構造を持つ化合物である。この化合物の合成に用いるマンガン化合物としては+3価のマンガンを含むマンガン化合物を用いて製造することを必須とする。

【0032】詳細については不明だが、+4価のマンガ

ンからなるマンガン化合物を用いた場合、反応初期の段階で、+4価のマンガンとリチウムとの反応が起こり易くなり、岩塩構造であるが絶縁体で導電性が悪い層状構造 Li_2MnO_3 が生成し易くなると考えられる。逆に、+2価のマンガンからなるマンガン化合物を用いた場合、熱処理過程でマンガン自身の酸化反応が一部で起こり、それに伴ってニッケルの還元反応を促進する因子となり、導電性の悪いNiOの生成が起こり易くなると考えられる。

【0033】これに対して、+3価のマンガンを含むマンガン化合物を用いた場合、上記の複合反応の進行が抑制され、遷移金属の平均原子価が+3価で、電気化学容量の大きい、結晶性の良い層状構造が発達したリチウム含有遷移金属複合酸化物が再現良く製造できる。

【0034】+3価のマンガンを含むマンガン化合物としては、特に制限されないが、例えば、 Mn_2O_3 、 $MnOOH$ 、 Mn_3O_4 等が例示されるが、 γ - $MnOOH$ を用いた場合には、副反応の進行を抑制する効果が高く、より好ましい。

【0035】本発明で用いるリチウム化合物としては、特に制限されないが、例えば、水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウム、硫酸リチウム、酢酸リチウム、ヨウ化リチウム、過酸化リチウム、アルキルリチウム等が例示される。

【0036】本発明で用いるニッケル化合物としては、特に制限されないが、例えば、水酸化ニッケル、ニッケル酸化物(NiO、 Ni_2O_3 等)、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル、オキシ水酸化ニッケル(NiOOH)等が例示される。

【0037】本発明で用いるコバルト化合物としては、特に制限されないが、例えば、水酸化コバルト、コバルト酸化物(CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 等)、炭酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、硫酸コバルト、酢酸コバルト、オキシ水酸化コバルト($CoOOH$)が例示される。

【0038】なお、リチウム化合物及びニッケル化合物には、反応系を塩基性とした場合に、生成した Ni^{3+} の Ni^{2+} への還元反応が抑制されることから、それぞれの水酸化物を用いることがより好ましい。

【0039】さらに、リチウム化合物及びニッケル化合物には、それぞれ水和物、無水物のいずれを用いても特に問題はない。

【0040】本発明の、 $Li_xMn_yCo_zNi_{1-(y+z)}O_2$ (式中xは、0.9 < x ≤ 1.2で、yおよびzはそれぞれ、0.0 < y < 0.5及び0.0 ≤ z < 0.5で且つ0.0 < y + z ≤ 0.5である。)の層状構造のリチウム含有遷移金属複合酸化物の製造方法においては、リチウム化合物と遷移金属化合物との熱処理を、450℃から900℃の範囲で行うことが好ましい。

【0041】何故ならば、熱処理温度が450℃未満の場合、岩塩構造ではあるが絶縁体で電気化学的不活性な層状構造の Li_2MnO_3 が生成し易く、最終的に十分な充放電特性を示す正極材料を得ることが難しいし、また、熱処理温度が900℃を超えると、リチウムの反応系外への放出が起こり易くなり、このためNiの+3価が+2価に還元されて、電気化学的に不活性なNiOの生成が起こり易くなること、及び複合化するマンガンの+2価への還元反応起こり易くなることから、層状構造に規則配列した高性能の化合物を得ることが困難となるからである。

【0042】本発明の、 $Li_xMn_yCo_zNi_{1-(y+z)}O_2$ (式中xは、0.9 < x ≤ 1.2で、yおよびzはそれぞれ、0.0 < y < 0.5及び0.0 ≤ z < 0.5で且つ0.0 < y + z ≤ 0.5である。)の層状構造のリチウム含有遷移金属複合酸化物の製造においては、2段以上の熱処理をすることが好ましい。さらに、順次高い温度で、2段以上の熱処理をすることが特に好ましい。

【0043】何故ならば、1段の熱処理では、層状構造の発達したリチウムニッケルマンガン複合酸化物を製造するためには、700℃を超える高い温度での熱処理が必要となり、リチウム化合物と遷移金属化合物との複合化反応の進行と共に、ニッケル自身の還元反応が起こり易くなり、岩塩型構造のNiOが一部生成した化合物となり、電気化学容量が低下するからである。

【0044】これに対して、2段以上の熱処理、即ち、低温での熱処理でニッケル自身の還元反応を抑えた状態で、リチウムと遷移金属との複合化反応を進めた後、層状構造を発達さるための高い温度で熱処理を行う場合には、固相内部に発生する僅かな温度分布による反応の不均一性の増加や、局部的な原料組成のズレによる副反応の発生を緩和することができ、いわゆる副反応の進行が抑制され、遷移金属の平均原子価が+3価で、電気化学容量が高く結晶性の良い層状構造が発達した $Li_xMn_yCo_zNi_{1-(y+z)}O_2$ (式中xは、0.9 < x ≤ 1.2で、yおよびzはそれぞれ、0.0 < y < 0.5及び0.0 ≤ z < 0.5で且つ0.0 < y + z ≤ 0.5である。)の層状構造のリチウム含有遷移金属複合酸化物が再現良く製造できる。

【0045】本発明の、 $Li_xMn_yCo_zNi_{1-(y+z)}O_2$ (式中xは、0.9 < x ≤ 1.2で、yおよびzはそれぞれ、0.0 < y < 0.5及び0.0 ≤ z < 0.5で且つ0.0 < y + z ≤ 0.5である。)の層状構造のリチウム含有遷移金属複合酸化物の製造においては、熱処理する過程で降温過程を設け、この降温過程で反応物を粉碎、混合することが望ましい。

【0046】何故ならば、熱処理する過程で降温過程を設け、この降温過程で反応物を粉碎、混合することによって、熱処理の間に発生する、固相内部の僅かな温度分布による反応の不均一性や、局部的な原料組成のズレに

より副反応の発生を抑制することができるからである。
【0047】降温の条件に関しては特に制限されるものではないが、大気中で水分が表面等に吸着しない温度まで降温することが望ましい。

【0048】本発明の、 $Li_xMn_yCo_zNi_{1-(y+z)}O_2$ (式中 x は、 $0.9 < x \leq 1.2$ で、 y および z はそれぞれ、 $0.0 < y < 0.5$ 及び $0.0 \leq z < 0.5$ で且つ $0.0 < y + z \leq 0.5$ である。) の層状構造のリチウム含有遷移金属複合酸化物の製造において、出発原料に固体の化合物を用いる場合には、混合した原料を成型体に成型して熱処理することが好ましい。

【0049】何故ならば、成型体とするにより、各原料間の接触が良好となり、前述の反応の不均一性を解消することができるからである。

【0050】成型体の形状や成型条件については、特に制限されるものではないが、原料間の接触が十分に保てる状態であることが望ましい。

【0051】本発明の、 $Li_xMn_yCo_zNi_{1-(y+z)}O_2$ (式中 x は、 $0.9 < x \leq 1.2$ で、 y および z はそれぞれ、 $0.0 < y < 0.5$ 及び $0.0 \leq z < 0.5$ で且つ $0.0 < y + z \leq 0.5$ である。) の層状構造のリチウム含有遷移金属複合酸化物の製造においては、熱処理の雰囲気は、酸化雰囲気とすることが好ましい。

【0052】何故ならば、酸化雰囲気とすることで、上記のニッケル及びマンガンの還元反応を起こりにくくすることができるからである。特に、この酸化雰囲気には、酸素を用いることが望ましく、酸素雰囲気で熱処理することで、ニッケル及びマンガンの還元反応を、より起こりにくくすることができる。

【0053】本発明のリチウム二次電池の正極には、本発明のリチウム含有遷移金属複合酸化物の製造方法により得られた層状構造のリチウム含有遷移金属複合酸化物を用いることが必須である。

【0054】上記化合物を正極に用いることで、高容量で高エネルギー密度の二次電池が構成可能となる。

【0055】また、これまでの層状のリチウムニッケル酸化物やリチウムマンガンニッケル複合酸化物を用いた場合に較べて、サイクル特性に優れた二次電池となる。

【0056】本発明のリチウム二次電池で用いる負極としては、リチウム金属、リチウム合金またはリチウムを吸収放出可能な化合物を用いることができる。リチウム合金としては、例えばリチウム／アルミニウム合金、リチウム／スズ合金、リチウム／鉛合金等が例示される。また、リチウムを吸収放出可能な化合物としては、グラファイトや黒鉛等の炭素質材料や、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 等の酸化鉄、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 等の酸化コバルト等の金属酸化物が例示される。

【0057】また、本発明のリチウム二次電池で用いる

電解質としては、特に制限されないが、例えば、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル等のカーボネート類や、スルホラン、ジメトキシエタン等のスルホラン類、γ-ブチラクトン等のラクトン類、ジメトキシエタン等のエーテル類の少なくとも1種類以上の有機溶媒中に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも1種類以上を溶解したものや、無機系又は有機系のリチウムイオン導電性の固体電解質を用いることができる。

【0058】本発明の、リチウム化合物とニッケル化合物と、+3価のマンガンから成るマンガン化合物とを熱処理して製造した $Li_xMn_yCo_zNi_{1-(y+z)}O_2$ (式中 x は、 $0.9 < x \leq 1.2$ で、 y および z はそれぞれ、 $0.0 < y < 0.5$ 及び $0.0 \leq z < 0.5$ で且つ $0.0 < y + z \leq 0.5$ である。) の層状構造のリチウム含有遷移金属複合酸化物を正極活性物質に用いて、図1に示す電池を構成した。

【0059】図中において、1：正極用リード線、2：正極集電用メッシュ、3：正極、4：セパレータ、5：負極、6：負極集電用メッシュ、7：負極用リード線、8：容器、を示す。

【0060】以下に、本発明の具体例として実施例を示すが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0061】

【実施例】

実施例1

[$Li_{1.0}Mn_{0.2}Co_{0.3}Ni_{0.5}O_2$]
実施例1として、 $Li_{1.0}Mn_{0.2}Co_{0.3}Ni_{0.5}O_2$ を以下の方法により製造した。

【0062】水酸化リチウム一水和物（試薬特級）と $MnO(OH)$ （東ソー株式会社製）と四三酸化コバルト（試薬特級）と水酸化ニッケル（試薬特級）とをモル比で $Li : Mn : Co : Ni$ が $1.0 : 0.2 : 0.3 : 0.5$ になるように混合した後、錠剤に成型し、酸素雰囲気下 $600^{\circ}C$ の温度で 24 時間、第1の熱処理を施した。次にこれを室温まで降温した後に、乳鉢で粉碎、混合し、再度錠剤に成型し、酸素雰囲気下 $850^{\circ}C$ の温度で 20 時間、第2の熱処理を施した。

【0063】得られた化合物のX線回折及び化学分析の結果から、この化合物は層状構造を持つ、 $Li_{1.0}Mn_{0.2}Co_{0.3}Ni_{0.5}O_2$ であることが分った。

【0064】図2にX線回折図、表1に化学分析結果を示した。

【0065】

【表1】

	Li (wt%)	Mn (wt%)	Co (wt%)	Ni (wt%)	Li : Mn : Co : Ni (モル比)
実施例1	7.2	11.3	18.2	30.3	1.0:0.1:0.3:0.5
実施例2	7.8	11.3	3.0	45.1	1.1:0.1:0.05:0.75
実施例3	7.1	5.6	0.0	54.3	1.0:0.3:0.0:0.9
実施例4	7.1	5.6	0.0	54.3	1.0:0.1:0.0:0.9
実施例5	7.2	11.3	0.0	48.5	1.0:0.2:0.0:0.8
比較例1	7.2	11.3	0.0	48.5	1.0:0.2:0.0:0.8
比較例2	7.1	0.0	0.0	60.1	1.0:0.1:0.0:1.0

【0066】層状構造の発達程度を表すX線回折ピークの強度比、 $\{I(006) + I(102)\} / I(101)$ の値が0.5以下であることから、Li面へのNi、Co及びMnの進入が殆どないことが分った。

【0067】[電池の構成] 得られた層状構造のLi_{1.0}Mn_{0.2}Co_{0.3}Ni_{0.5}O₂と、導電剤のポリテトラフルオロエチレンとアセチレンブラックの混合物(商品名: TAB-2)を、重量比で2:1の割合で混合した。混合物75mgを1ton/cm²の圧力で、20mmφのメッシュ(SUS 316)上にペレット状に成型した後、200°Cで5時間、減圧乾燥処理を行った。これを図1の3の正極に用いて、図1の5の負極にはリチウム箔(厚さ0.2mm)から切り抜いたリチウム片を用いて、電解液には六フッ化リチウムを1mol/dm³の濃度で溶解したプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートの体積比1:4の混合溶媒に溶解したものを図1の4のセパレーターに含浸させて、断面積2.5cm²の図1に示した電池を構成した。

【0068】[電池特性の評価] 上記方法で作成した電池を用いて、0.4mA/cm²の一定電流で、電池電圧が4.3Vから3.0Vの間で充放電を繰り返した。結果を表2に示した。

【0069】

【表2】

	25サイクル目の放電容量 (mAh/g)	容量維持率 [*] (%)
実施例1	150	96
実施例2	161	96
実施例3	153	94
実施例4	153	95
実施例5	153	95
比較例1	130	85
比較例2	120	70

【0070】25サイクル目の放電容量は150mAh/gを示し、1サイクル目の放電容量に対して96%の容量を維持している。

【0071】実施例2

[Li_{1.1}Mn_{0.2}Co_{0.05}Ni_{0.75}O₂]

実施例2として、硫酸化リチウム水和物(試薬特級)とγ-MnO₂H(東ソー株式会社製)と四三酸化コバ

ルト（試薬特級）と水酸化ニッケル（試薬特級）とをモル比で $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Co} : \text{Ni}$ が $1.1 : 0.2 : 0.05 : 0.75$ になるように混合した以外は、実施例 1 と同様にして、リチウム含有遷移金属複合酸化物を製造した。

【0072】得られた化合物のX線回折及び化学分析の結果から、この化合物は層状構造を持つ、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ であることが分った。

【0073】図2にX線回折図、表1に化学分析結果を示した。

【0074】層状構造の発達程度を表すX線回折ピークの強度比、 $\{I(006) + I(102)\} / I(101)$ の値は0.5以下であり、Li面へのNi、Co及びMnの進入が殆どないことが分った。

【0075】次に、この $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ を正極に使用する以外は、実施例1と同様に電池を構成して評価し、その結果を表2に示した。

【0076】25サイクル目の放電容量を $161\text{mA}\text{h}/\text{g}$ を示し、1サイクル目の放電容量の96%を維持していた。

【0077】実施例3

$[\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2]$

実施例3として、 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$ を以下の方法により製造した。

【0078】水酸化リチウム一水和物（試薬特級）と水酸化ニッケル（試薬特級）と $\gamma\text{-MnOOH}$ （東ソー株式会社製）をモル比で $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Ni}$ が $1.0 : 0.1 : 0.9$ になるように混合した後、錠剤に成型し、酸素雰囲気下450℃の温度で10時間、第1の熱処理を施した。次にこれを室温まで降温した後、乳鉢で粉碎、混合し、再度錠剤に成型し、酸素雰囲気下800℃の温度で24時間、第2の熱処理を施した。

【0079】得られた化合物のX線回折及び化学分析の結果から、この化合物は層状構造を持つ、 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$ であることが分った。

【0080】図2にX線回折図、表1に化学分析結果を示した。

【0081】また、層状構造の発達程度を表すX線回折ピークの強度比、 $\{I(006) + I(102)\} / I(101)$ の値が0.444であり、0.5以下であることから、Li面へのNi及びMnの進入が殆どないことが分った。

【0082】次に、この $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$ を正極に使用する以外は、実施例1と同様に電池を構成して評価し、その結果を表2に示した。

【0083】25サイクル目の放電容量を $153\text{mA}\text{h}/\text{g}$ を示し、1サイクル目の放電容量の94%を維持していた。

【0084】実施例4

$[\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2]$

実施例4として、第1の熱処理として、酸素雰囲気下600℃の温度で16時間、第2の熱処理として、酸素雰囲気下750℃の温度で24時間とした以外は実施例3と同様にして、リチウム含有遷移金属複合酸化物を製造した。

【0085】得られた化合物のX線回折及び化学組成分析の結果から、得られた化合物は、層状構造を持つ、 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$ であることが分った。

【0086】図2にX線回折図を、表1に化学分析結果を示した。

【0087】層状構造の発達程度を表すX線回折ピークの強度比、 $\{I(006) + I(102)\} / I(101)$ の値が0.447であり、0.5以下であることから、Li面へのNi及びMnの進入が殆どないことが分った。

【0088】次に、これを図1の3の正極に用いた以外は、実施例1と同様な電池を構成して評価し、結果を表2に示した。

【0089】25サイクル目の放電容量は $153\text{mA}\text{h}/\text{g}$ を示し、1サイクル目の放電容量に対して95%の容量を維持していた。

【0090】実施例5

$[\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2]$

実施例5として、水酸化リチウム一水和物（試薬特級）と $\gamma\text{-MnOOH}$ （東ソー株式会社製）と水酸化ニッケル（試薬特級）とをモル比で、 $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Ni}$ が $1.0 : 0.2 : 0.8$ になるように混合した以外は、実施例1と同様にして、リチウム含有遷移金属複合酸化物を製造した。

【0091】得られた化合物のX線回折及び化学組成分析の結果から、得られた化合物は、層状構造を持つ、 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ であることが分った。

【0092】図2にX線回折図を、表1に化学分析結果を示した。

【0093】層状構造の発達程度を表すX線回折ピークの強度比、 $\{I(006) + I(102)\} / I(101)$ の値は0.5以下であり、Li面へのNi及びMnの進入が殆どないことが分った。

【0094】次に、この $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ を図1の3の正極に用いた以外は、実施例1と同様な電池を構成して評価し、結果を表2に示した。

【0095】25サイクル目の放電容量は $153\text{mA}\text{h}/\text{g}$ を示し、1サイクル目の放電容量に対して95%の容量を維持していた。

【0096】比較例1

比較例1として、 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ を以下の方法により製造した。

【0097】水酸化リチウム一水和物（試薬特級）と水酸化ニッケル（試薬特級）と二酸化マンガン（国際標準サンプル、IC-17）をモル比で $\text{Li} : \text{Mn} : \text{Ni}$ が

1. 0 : 0. 2 : 0. 8 なるように混合した後、錠剤に成型し、酸素雰囲気下 450℃の温度で 10 時間、第 1 の熱処理を施した。次にこれを室温まで降温した後、乳鉢で粉碎、混合し、再度錠剤に成型し、酸素雰囲気下 750℃の温度で 24 時間、第 2 の熱処理を施した。

【0098】得られた化合物の X 線回折の結果から、この化合物は、 Li_2MnO_3 と LiNiO_2 型の層状構造を持つ化合物の複合体であることが分った。図 2 に X 線回折図、表 1 に化学分析結果を示した。

【0099】層状構造の発達程度を表す X 線回折ピークの強度比、 $\{I(006) + I(102)\} / I(101)$ の値は、0. 593 であり、0. 5 以上であることから、 Li 面へ一部 Ni 及び Mn が挿入していることが分った。

【0100】次に、これを図 1 の 3 の正極に用いた以外は、実施例 1 と同様な電池を構成し、評価した。結果を図 3 に示した。

【0101】25 サイクル目の放電容量は 130 mAh / g を示し、1 サイクル目の放電容量に対して 85% の容量しか維持していなかった。

【0102】比較例 2

比較例 2 として、層状構造の LiNiO_2 を以下の方法により作成した。

【0103】水酸化リチウム一水和物（試薬特級）と水酸化ニッケル（試薬特級）をモル比で $\text{Li} : \text{Ni}$ が 1. 0 : 1. 0 なるように混合した後、錠剤に成型し、酸素中で 750℃の温度で 16 時間、第 1 の熱処理を施した。次にこれを室温まで降温した後、乳鉢で粉碎、混合し、再度錠剤に成型し、酸素雰囲気下 750℃の温度で 24 時間、第 2 の熱処理を施した。得られた化合物の X 線回折及び化学分析の結果から、この化合物は層状構造を持つ、 LiNiO_2 であることが分った。図 2 に X 線回折図を、表 1 に化学分析結果を示した。

【0104】層状構造の発達程度を表す X 線回折ピークの強度比、 $\{I(006) + I(102)\} / I(101)$ の値が 0. 379 で、 Li 面への Ni 及び Mn の進入が殆どないことが分った。

【0105】次に、これを図 1 の 3 の正極に用いた以外は、実施例 1 と同様な電池を構成し、評価した。結果を図 3 に示した。

【0106】25 サイクル目の放電容量は 120 mAh / g を示し、1 サイクル目の放電容量に対して 70% の容量しか維持していなかった。

【0107】

【発明の効果】以上述べてきたとおり、本発明によってリチウム含有遷移金属複合酸化物を再現良く製造することが可能となる。

【0108】さらに、これを正極に用いることで、安定した充放電サイクル特性を示し、従来にはない高容量で高エネルギー密度の高性能なリチウム二次電池が構成可能になる。

【図面の簡単な説明】

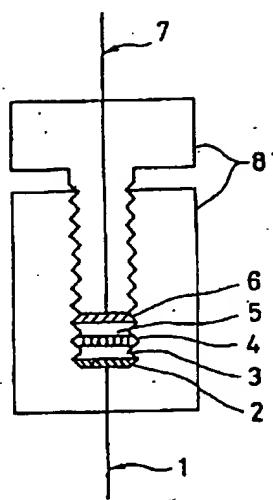
【図 1】実施例 1～5 及び比較例 1～2 で構成した電池の実施態様を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極リード線
- 2 正極集電用メッシュ
- 3 正極
- 4 セパレータ
- 5 負極
- 6 負極集電用メッシュ
- 7 負極用リード線
- 8 容器

【図 2】実施例 1～5 及び比較例 1～2 で作成した化合物の X 線回折図を示す。

【図1】



【図2】

